

CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFIN AND POLYMERIZATION OF OLEFIN

Patent Number: JP10087716
Publication date: 1998-04-07
Inventor(s): FUKUOKA ONORI;; KAWAI KOJI;; NITAHARA MASATOSHI
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: ☒ JP10087716
Application Number: JP19960250353 19960920
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F4/642; C08F10/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst, comprising a specific transition metallic compound and a specified compound, having excellent polymerizing activities agent an olefin and capable of providing a polyolefin having a high molecular weight.

SOLUTION: This catalyst for polymerizing an olefin comprises (A) a transition metallic compound represented by the formula [M is a group IV to VI transition metallic atom of the periodic table; R<1> and R<2> are each a 1-4C alkyl; R<3> and R<4> are each a C1-16 aryl; R<5> is H or a C4 alkyl; X<1> and X<2> are each H, a halogen a C1-20 (halogenated)hydrocarbon, etc.; Y is a C1-20 bivalent (halogenated)hydrocarbon, a bivalent silicon-containing group, a bivalent germanium-containing group, etc.] [e.g. dimethylsilanediy(2-ethyl-4-(9-phenanthryl) indenyl) (2-methyl-4-(9-phenanthryl)z indenyl) zirconium dichloride], (B) an organoaluminum compound and/or (C) a compound reactive with the component A and capable of forming ion pairs.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87716

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I
C 0 8 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250353

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月20日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 福岡 大典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 川合 浩二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 二田原 正利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

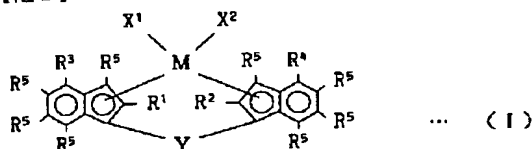
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】優れた重合活性を有するオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供すること。

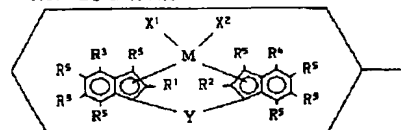
【解決手段】下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) と、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または (B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B) とからなるオレフィン重合用触媒；

【化1】



(Mは遷移金属、R¹、R²は互いに異なるアルキル基、R³、R⁴は炭素原子数が10～16のアリール基及びその炭化水素置換基、R⁵は水素原子、アルキル基、X¹、X²はハロゲン、炭化水素基等、Yは2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基等)

(A) 遷移金属成分



M : 遷移金属原子
R¹, R² : 互いに異なるアルキル基
R³, R⁴ : アリール基
R⁵ : 水素原子、アルキル基
X¹, X² : ハロゲンなど
Y : 2価のケイ素含有基等

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

(有機アルミニウム化合物)

(C) 第三成分

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

(微粒子担体)

(有機アルミニウム化合物)

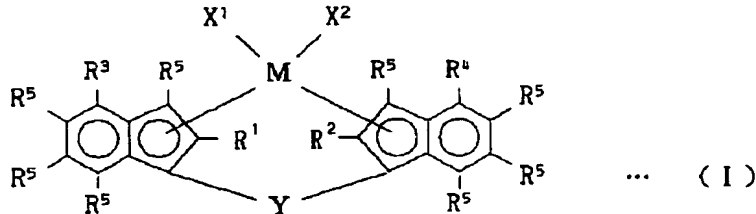
(予備重合)

オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／



(式中、Mは周期表4～6の遷移金属原子を示し、
R¹ およびR² は、互いに異なる炭素原子数が1～4の
アルキル基を示し、

R³ およびR⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、
炭素原子数が10～16のアリール基を示し、この
アリール基は、炭素原子数が1～20の炭化水素基で置
換されているともよく、

R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子
または炭素原子数が1～4のアルキル基を示し、

X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、
水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の
炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水
素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、

Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素
原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価
のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、
-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁶-、
-P(R⁶)-、-P(O)(R⁶)-、-BR⁶-
または-A1R⁶- [ただし、R⁶ は水素原子、ハ
ロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素
原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基] を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒
の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特
徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明はオレフィン重合用触媒およ
び該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方
法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 オレフィン重合用の均一触媒系と
しては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られてい
る。この触媒は、非常に重合活性が高く、分子量分布が
狭い重合体を得られるという特徴がある。

【0003】 このカミンスキー触媒に用いられる遷移金
属化合物触媒成分のうちアイソタクチックポリオレフィ

または(B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオ
ン対を形成する化合物とからなることを特徴とするオレ
フィン重合用触媒；

【化1】

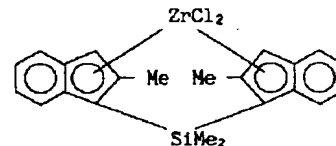
ンを製造する触媒成分としては、エチレンビス (インデ
ニル) ジルコニウムジクロリドやエチレンビス (4, 5, 6,
7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド
(特開昭61-130314号公報) が知られている。
しかし、このような触媒成分を用いて製造したポリオレ
フィンは、通常、立体規則性が低く、分子量が小さい。
また低温で製造すると、高立体規則性体、高分子量体が
得られるが、重合活性が低いなどの問題がある。

20 【0004】 また、遷移金属化合物触媒成分としてジル
コニウム化合物の替わりにハフニウム化合物を使用する
と、高分子量体の製造が可能であることが知られている
が (Journal of Molecular Catalysis, 56(1989)p. 237～
247)、この方法には重合活性が低いという問題点があ
る。さらに、ジメチルシリルビス置換シクロペンタジエ
ニルジルコニウムジクロリドなどが特開平1-3017
04号公報、PolymerPreprints, Japan vol. 39, No. 6 p. 1
614～1616(1990)などで公知であるが、高重合活性と高
立体規則性、高位置規則性、高分子量を同時に満足し
ないという問題があった。

【0005】 また、特開平4-268307号公報に
は、下記式で示されるメタロセン化合物と、アルミノキ
サンとからなるオレフィン重合用触媒が記載されてい
る。

【0006】

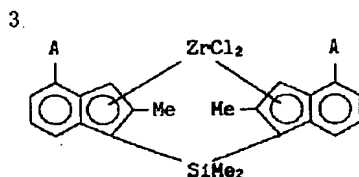
【化2】



【0007】 さらにEP 0 530 648 A1には、下記式で示
されるメタロセン化合物と、アルミノキサンとからなる
オレフィン重合用触媒が記載されている。

【0008】

【化3】



(Aは低級アルキル基)

【0009】しかし、これらの触媒によって得られるポリオレフィンでもまだ、立体規則性、位置規則性、分子量などが必ずしも満足するものではなかった。また、前記「化3」に示されるメタロセン化合物において、Aがフェニル基またはナフチル基である触媒成分は、40 YEARS ZIEGLER CATALYSTS IN HONOR OF KARL ZIEGLER AND WORKSHOP (SEP. 1~3, 1993) にてヘキスト社より公開されている。しかし、これらの触媒により得られるポリオレフィンは、立体規則性、位置規則性が低いという問題がある。

【0010】本発明者らは、このような従来技術に鑑み鋭意検討した結果、前記「化2」、「化3」に示されるような遷移金属化合物からなる触媒成分は、インデニル基に置換する置換基の種類により重合活性、および得られるポリオレフィンの分子量などが大きく異なることを見出して本発明を完成するに至った。

【0011】

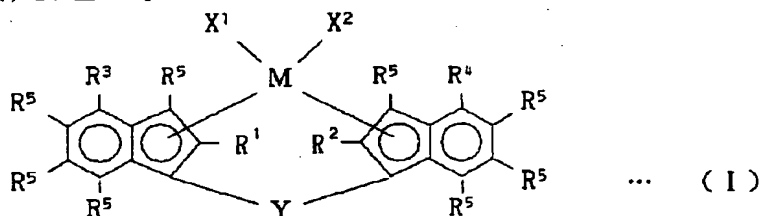
【発明の目的】本発明は優れたオレフィンの重合活性を有し、かつ分子量の大きなポリオレフィンが得られるようなオレフィン重合用触媒を提供すること、およびこのオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物とからなることを特徴としている；

【0013】

【化4】



【0014】(式中、Mは周期表4~6の遷移金属原子を示し、R¹ およびR² は、互いに異なる炭素原子数が1~4のアルキル基を示し、R³ およびR⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が10~16のアリール基を示し、このアリール基は、炭素原子数が1~20の炭化水素基で置換されていてもよく、R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1~4のアルキル基を示し、X¹ およびX² は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、Yは、炭素原子数が1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁶-、-P(R⁶)-、-P(O)(R⁶)-、-BR⁶-または-A1R⁶- [ただし、R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基] を示す。)

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記成分 (A) および成分 (B) に加えて有機アルミニウム化合物

(C) を含んでいてもよい。また、上記成分 (A) および成分 (B) が微粒子状担体に担持された固体状触媒であってもよく、前記成分 (A) および成分 (B) と予備重合により生成するオレフィン重合体とからなる予備重合触媒であってもよい。

【0015】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

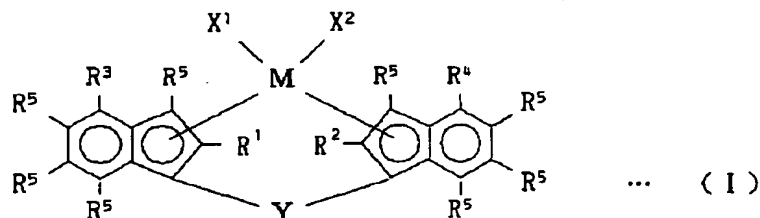
【0017】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物とから形成されている。

【0018】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。本発明のオレフィン重合用触媒を形成する遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物である。

【0019】

【化5】



【0020】式中、Mは周期表4～6の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0021】R¹ およびR² は、互いに異なる炭素原子数が1～4のアルキル基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、tert-ブチルなどが挙げられる。

【0022】R³ およびR⁴ は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が10～16のアリール基を示し、具体的には、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニルなどである。これらのうちナフチル、フェナントリルであることが好ましい。

【0023】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素原子数が1～20の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0024】また、アリール基に置換する炭化水素基は、5員環、6員環などの環を形成していてもよい。R⁵ は、互いに同一でも異なっているてもよく、水素原子または炭素原子数が1～4のアルキル基を示し、具体的には、前記と同様の炭素原子数が1～4のアルキル基が挙げられる。これらのうちでは水素原子であることが好ましい。

【0025】X¹ およびX² は、互いに同一でも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基としては前記と同様の原子および基を例示

することができる。また、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲン原子が置換した基を例示することができる。

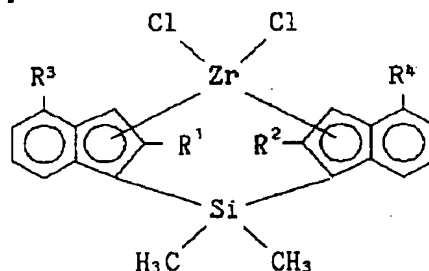
【0026】酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0027】イオウ含有基としては、前記酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0028】これらのうちではハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁶-、-P(R⁶)-、-P(O)(R⁶)-、-BR⁶-または-AIR⁶-〔ただし、R⁶ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、

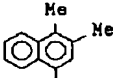
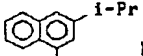
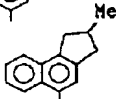

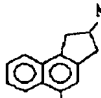
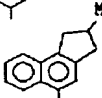


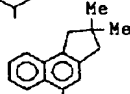
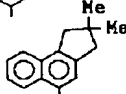
【0030】以下に上記一般式（I）で表される遷移金

【化6】



【表 1】

表 1

R ¹	R ²	R ³	R ⁴
メチル	エチル	1-ナフチル	1-ナフチル
メチル	プロピル	1-ナフチル	1-ナフチル
エチル	プロピル	1-ナフチル	1-ナフチル
エチル	メチル	1-ナフチル	9-フェナントリル
プロピル	メチル	1-ナフチル	9-フェナントリル
プロピル	エチル	1-ナフチル	9-フェナントリル
メチル	エチル	9-フェナントリル	9-フェナントリル
メチル	プロピル	9-フェナントリル	9-フェナントリル
エチル	プロピル	9-フェナントリル	9-フェナントリル
エチル	プロピル	9-フェナントリル	
エチル	プロピル	9-フェナントリル	
エチル	プロピル	9-フェナントリル	
エチル	プロピル	9-フェナントリル	
エチル	プロピル		
エチル	プロピル		
エチル	プロピル		

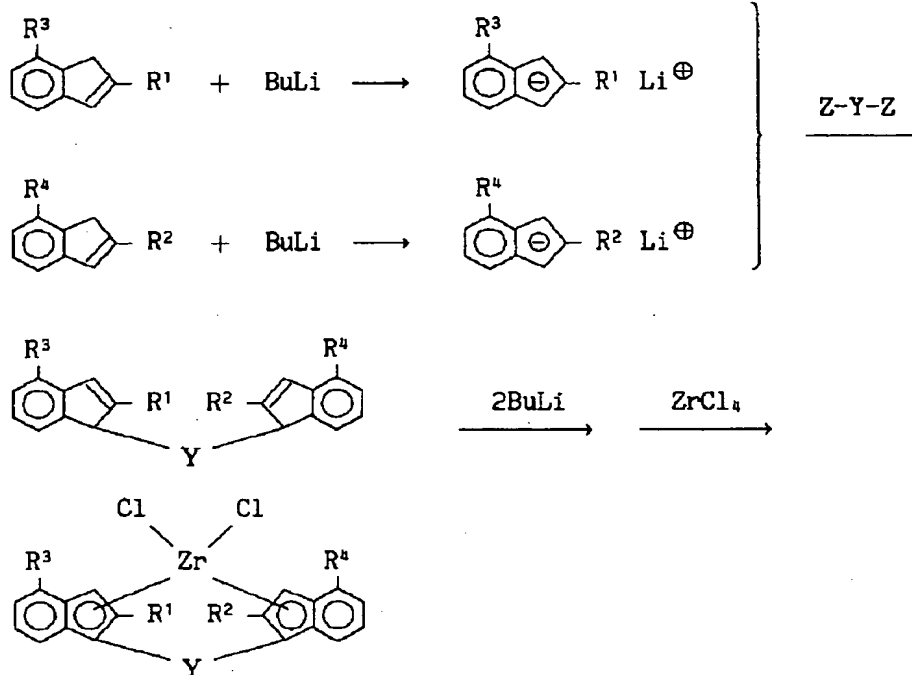
Me: メチル i-Pr: イソプロピル

【0034】このような遷移金属化合物は、たとえば下記のようにして製造することができる。下記製造工程は、前記一般式（I）においてMがジルコニウムであ

り、 R^5 が水素原子であり、 X^1 および X^2 が塩素原子である遷移金属化合物を製造する場合を示している。

【0035】

【化7】



ただし、 Z は脱離基を示し、たとえば Cl 、 Br 、 I 等である。

【0036】(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0037】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0038】なお、アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応の有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいは

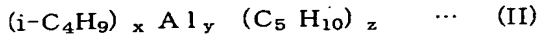
アルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0039】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0040】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物

として、下記一般式 (II) で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0041】



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独あるいは組合せて用いられる。たとえば、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを組合わせて用いられる。

【0042】アルミノキサンを調製する際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（たとえば塩素化物、臭素化物）などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0043】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。(B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。以下、(B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物を「イオン化イオン性化合物」ということがある。

【0044】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが例示できる。

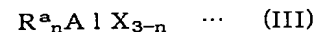
【0045】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどが例示できる。

【0046】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウ

ム (1-カルベドデカ) ボレート、トリn-ブチルアンモニウム (7,8-ジカルバウンデカ) ボレート、トリn-ブチルアンモニウム (トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ) ボレートなどが例示できる。

【0047】上記のような前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物 (A) と、前記有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) および/または遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) とから形成されるが、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (C) を含んでいてもよい。

【0048】必要に応じて用いられる (C) 有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式 (III) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

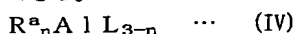


(式中、 R^a は炭素原子数が1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記一般式 (III) において、 R^a は炭素原子数が1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル、トリルなどのアリール基などである。

【0049】このような有機アルミニウム化合物 (C) としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ (2-エチルヘキシル) アルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0050】また有機アルミニウム化合物 (C) として、下記一般式 (IV) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^a は上記と同様であり、 L は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は 1~2 であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、シクロヘキシル、フェニルなどであり、 R^e は水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、トリメチルシリルなどであり、 R^f および R^g はメチル、エチルなどである。) このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al O Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al O Al (iso-Bu)_2$ などが好ましい。

【0051】上記一般式 (III) または (IV) で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^a_3 Al$ で表される化合物が好ましく、特に R^a がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0052】本発明に係るオレフィン重合用触媒としては、たとえば

- (A) 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、
- (B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または (B-2) 前記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて
- (C) 有機アルミニウム化合物とから形成される触媒が挙げられる。

【0053】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物 (または (B-2) イオン化イオン性化合物) および必要に応じて (C) 有機アルミニウム化合物を不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。この際の各成分の混合順序は任意であるが、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物を使用する際は、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物と (C) 有機アルミニウム化合物とを混合し、次いで (A) 遷移金属化合物を混合することが好ましい。

【0054】(B-2) イオン化イオン性化合物を使用する際は、(C) 有機アルミニウム化合物と (A) 遷移金属化合物とを混合し、次いで (B-2) イオン化イオン性化合物を混合することが好ましい。

【0055】上記各成分を混合するに際して、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と、

(A) 遷移金属化合物中の遷移金属原子との原子比 (Al / 遷移金属) は、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であり、(A) 遷移金属化合物の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル (溶媒)、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットル (溶媒) の範囲

である。

【0056】(B-2) イオン化イオン性化合物を用いる場合、(A) 遷移金属化合物と (B-2) イオン化イオン性化合物とのモル比 $[(A) / (B-2)]$ は、通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ の範囲であり、(A) 遷移金属化合物の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル (溶媒)、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットル (溶媒) の範囲である。

【0057】また、必要に応じて用いられる (C) 有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子 (Al_c) と (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子 (Al_{B-1}) との原子比 (Al_c / Al_{B-1}) は、通常 $0.02 \sim 20$ 、好ましくは $0.2 \sim 10$ の範囲である。

【0058】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常 $-50 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ C$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0059】オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0060】本発明に係るオレフィン重合用触媒としては、前記触媒以外に (A) 遷移金属化合物、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-2) イオン化イオン性化合物および (C) 有機アルミニウム化合物のうち少なくとも 1 種の成分が微粒子状担体に担持されてなる担持型触媒を挙げることができる。

【0061】このような触媒として具体的には、微粒子状担体に、

- (A) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、
- (B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または (B-2) イオン化イオン性化合物とが担持されてなる固体状触媒、および微粒子状担体に、

(A) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または (B-2) イオン化イオン性化合物とが担持されてなる固体状触媒成分と、

(C) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒が挙げられる。

【0062】このような担持型触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu m$ の顆粒

状ないしは微粒子状の固体である。

【0063】このうち無機担体としては、多孔質酸化物が好ましく、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などを例示することができる。有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

【0064】固体状触媒（成分）は、上記微粒子状担体、(A) 遷移金属化合物および(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物（または(B-2) イオン化イオン性化合物）を不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させることにより調製することができる。また各成分を混合接触させるに際して、さらに(C) 有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0065】この際の混合順序は任意に選ばれるが、好ましくは微粒子状担体と(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物（または(B-2) イオン化イオン性化合物）とを混合接触させ、次いで(A) 遷移金属化合物を混合接触させるか、または(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物（または(B-2) イオン化イオン性化合物）と(A) 遷移金属化合物との混合物と、微粒子状担体とを混合接触させることが選ばれる。

【0066】上記各成分を混合するに際して、(A) 遷移金属化合物は、該(A) 遷移金属化合物中の遷移金属原子に換算して微粒子状担体1gあたり、通常 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ モルの量で用いられ、(A) 遷移金属化合物の濃度は、該

(A) 遷移金属化合物中の遷移金属原子に換算して約 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル（溶媒）、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットル（溶媒）の範囲である。(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウムと、(A) 遷移金属化合物中の遷移金属との原子比(A1/遷移金属)は、通常 $10 \sim 3000$ 、好ましくは $20 \sim 2000$ である。(B-2) イオン化イオン性化合物を用いる場合、(A) 遷移金属化合物と(B-2) イオン化イオン性化合物とのモル比〔(A)/(B-2)〕は、通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ の範囲である。

【0067】上記各成分を混合する際の混合温度は、通常 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0068】前記固体状触媒（成分）を用いる場合には、(C) 有機アルミニウム化合物を併用することが好ましい。(C) 有機アルミニウム化合物は、(A) 遷移金属化合物中の遷移金属原子1グラム原子当たり 500 モル以下、好ましくは $5 \sim 200$ モルの量で用いられることが望ましい。

【0069】本発明に係るオレフィン重合用触媒として

は、前記触媒以外にさらに、前記(A) 遷移金属化合物と、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または(B-2) イオン化イオン性化合物との存在下、必要に応じて(C) 有機アルミニウム化合物の共存下にオレフィンを予備重合させてなる予備重合触媒を挙げることができる。

【0070】このような触媒としては、微粒子状担体と、

(A) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または(B-2) 前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成される触媒、および、微粒子状担体と、

(A) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または(B-2) 前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、

(C) 有機アルミニウム化合物と、予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成される触媒などが挙げられる。

【0071】このような予備重合触媒は、微粒子状担体、(A) 遷移金属化合物、(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物（または(B-2) イオン化イオン性化合物）および所望により(C) 有機アルミニウム化合物の存在下に少量のオレフィンを予備重合させることにより調製することができるが、上記の固体状触媒（成分）に、少量のオレフィンを予備重合することにより調製することが望ましい。この場合、固体状触媒（成分）とともに、

(C) 有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

【0072】予備重合に際しては、固体状触媒（成分）は、該固体状触媒（成分）に含まれる(A) 遷移金属化合物中の遷移金属に換算して、通常 $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル（溶媒）、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットル（溶媒）の量で用いられ、予備重合温度は $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ であり、予備重合時間は $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 50$ 時間程度である。

【0073】予備重合に用いられるオレフィンとしては、重合に用いられるオレフィンの中から選ばれるが、好ましくは重合に用いられるものと同じモノマーまたは重合に用いられるものと同じモノマーと α -オレフィンの混合物である。

【0074】上記のようにして得られたオレフィン重合用触媒は、微粒子状担体1g当たり約 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ グラム原子の遷移金属原子が担持され、約 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子のアルミニウム原子が担持されていることが望ましい。また(B-2) イオン化イオン性化合物は、(B-2) イオン化イ

オン性化合物中のホウ素原子として $10^{-7} \sim 0.1$ グラム原子、好ましくは $2 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持されていることが望ましい。

【0075】さらに予備重合によって生成する重合体量は、微粒子状担体1g当たり約0.1~500g、好ましくは0.3~300g、特に好ましくは1~100gの範囲であることが望ましい。

【0076】前記予備重合触媒(成分)を用いる場合には、(C)有機アルミニウム化合物を併用することが好ましい。(C)有機アルミニウム化合物は、(A)遷移金属化合物中の遷移金属原子1グラム原子あたり500

10 モル以下、好ましくは5~200モルの量で用いることが望ましい。

【0077】なお、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。このようなオレフィン重合用触媒は、重合活性が高く、得られるポリオレフィン、分子量分布および組成分布が狭く、分子量が高い。

【0078】また炭素原子数が3以上のオレフィンを重合した場合に立体規則性に優れたポリオレフィンが得ら

20 れる。次に、オレフィンの重合方法について説明する。

【0079】上記のオレフィン重合用触媒の存在下におけるオレフィンの重合は、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭水素溶媒と同じものを用いることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0080】上記オレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して上記のような触媒は、重合系内の(A)遷移金属化合物中の遷移金属原子の濃度として、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ グラム原子/リットル(溶媒)、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ グラム原子/リットル(溶媒)の量で用いられることが望ましい。

【0081】担持型触媒または予備重合触媒を用いる場合には、所望により担体に担持されていないアルミノキサン(有機アルミニウムオキシ化合物)を反応のいずれの段階においても用いることができる。

【0082】オレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、通常 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、通常 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 $-47 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0083】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。上記オレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0084】上記オレフィン重合用触媒は、プロピレンの単独重合、またはプロピレンと、エチレンおよび炭素原子数が4~20 α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとの共重合に特に好適に用いられる。

【0085】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高活性であり、分子量分布および組成分布が狭く、かつ分子量が高いポリオレフィンを製造することができる。また炭素原子数が3以上のオレフィンを重合して得られるポリオレフィンは、立体規則性が高く、耐熱性や剛性に優れる。

【0086】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0087】なお、本実施例において、極限粘度 $[\eta]$ は、 135°C デカリン中で測定し、 dl/g で示した。

【0088】

【合成例1】

ジメチルシランジイル (2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) (2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) ジルコニウムジクロライド (メタロセン A) の合成

40 [(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) (2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル) ジメチルシランの合成] 30ml シュレンクに2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデン1.0g (3.13ミリモル)、無水エーテル20mlを加え、窒素雰囲気下で氷バスで冷却しながら1.64M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液2.1ml (3.44ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに18時間反応させ、黄色の反応スラリーを得た。次にこの反応混合物を氷冷したジメチルジクロロシラン

50 3.79ml (31.3ミリモル)を含む無水エーテル

溶液20mlにゆっくり滴下した。滴下終了後同温でさらに5時間反応させた。反応混合物をG4フィルターで濾過した後、得られた濾液を減圧下で濃縮し未反応のジメチルジクロロシランと溶媒を留去した。得られた乾固物にCuSCN、40mg (0.31ミリモル) および無水エーテル20mlを加えた後、氷バスで冷却しながら、予め調製した2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン0.96g (3.13ミリモル)、無水エーテル19mlに1.64M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液2.1ml (3.44ミリモル) を上記と同様の方法で反応させた黄色スラリーをゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに8時間反応させた。

【0089】反応混合物をセライトで濾過し、濾液を飽和重曹水、飽和食塩水の順に洗浄し、有機相を無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を減圧下で留去することにより、発泡性のある黄橙色粉末の目的物を2.22g得た。得られた粗生成物はこれ以上精製を加えず、次の反応に用いた。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0090】

FD-MS : 682 (M⁺)

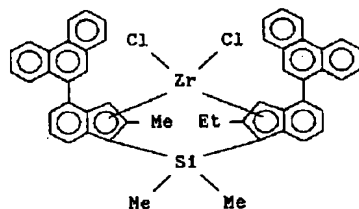
NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = -0.14, 0.03~0.25 (それぞれbs, m, Si-CH₃)

0.90~1.38 (m, CH₃) ; 1.98~2.7

1 (m, -CH₂-とCH₃) ; 3.56~4.21

(m, -CH-Si) ; 6.09~6.51 (m, -C



Me : メチル
Et : エチル

【0092】得られた生成物の物性を下記に示す。

NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = 1.13 (t, J = 7.6Hz, 3H, CH₃) ;

1.40 (s, 6H, Si-CH₃) ; 2.26 (s,

3H, CH₃) ; 2.32~3.03 (m, 2H, -C

H₂-) ; 6.64, 6.71 (それぞれs, 2H) ;

7.12~8.31 (m, 20H) 8.63~8.97

(m, 4H)

【0093】

【合成例2】

ジメチルシランジイル (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン) (2-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデン) ジルコニウムジクロライド (メタロセンB) の合成

[(2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン) (2-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデン) ジメチ

=CH-) ; 7.15~8.15 (m, Ar) ; 8.59~9.04 (m, Ar)

[ジメチルシランジイル (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデン) (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン) ジルコニウムジクロライドの合成] 30ml シュレンクに (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデン) (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン) ジメチルシラン1.0g (1.41ミリモル) と無水エーテル15mlを加え、窒素雰囲気中で氷バスで冷却しながら1.64M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液1.83ml (3.0ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下後、氷バスを外し室温に戻し、さらに8.5時間反応させた。得られた赤橙色の反応混合物を氷バスで冷却し、ZrCl₄、0.34g (1.47ミリモル) の粉末を徐々に添加した。添加終了後、氷バスを外し室温に戻し、さらに15時間反応させた。得られた橙黄色の反応スラリーを濾過し、濾物を無水エーテル4mlで洗浄後、さらに塩化メチレンとエーテルの1:1混合液で数回洗浄を繰り返した。次に濾物に塩化メチレン10mlを加えた後、不溶物を濾過し、濾液を濃縮乾固した。乾固物に無水エーテル2mlと塩化メチレン0.5mlを加えてリスラリー後、乾燥し、下記式で示される目的物を黄橙色粉末として25mg得た (収率2%)。

【0091】

【化8】

ルシランの合成] 50ml シュレンクに2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデン1.39g (4.54ミリモル)、無水エーテル28mlを加え、窒素雰囲気中で氷バスで冷却しながら1.62M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.1ml (4.99ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに18時間反応させ、黄色の反応スラリーを得た。次にこの反応混合物を氷冷したジメチルジクロロシラン5.5ml (45.4ミリモル) を含む無水エーテル溶液28mlにゆっくり滴下した。滴下終了後同温でさらに6時間反応させた。反応混合物をG4フィルターで濾過した後、得られた濾液を減圧下で濃縮し未反応のジメチルジクロロシランと溶媒を留去した。得られた乾固物にCuSCN、60mg (0.45ミリモル) および無水エーテル20mlを加えた後、氷バスで冷却しながら、予め調製した2-プロピル-4-(9-フェナントリル

21

ル) インデン1.52g (4.54ミリモル)、無水エーテル30.3mlに1.62M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.1ml (4.99ミリモル)を上記と同様の方法で反応させた黄色スラリーをゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに7時間反応させた。反応混合物をセライトで濾過し、濾液を飽和NH₄Cl水、飽和食塩水の順に洗浄し、有機相を無水Na₂SO₄で乾燥した。溶媒を減圧下で留去することにより、発泡性のある薄茶色粉末の目的物3.31gを得た。この粗生成物はこれ以上の精製を行わず次の反応に使用した。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0094】

FD-MS : 696 (M⁺)NMR (CDCl₃, 90MHz) :

δ = -0.13, 0.07 (それぞれbs, 合わせて6H, Si-CH₃)

0.68~1.05 (m, 3H, CH₃) ; 1.23~

1.75 (m, 2H) ; 1.92~2.57 (m, 5

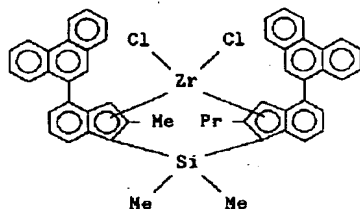
H) ; 3.79~4.04 (m, 2H, -CH-S

i) ; 5.99~6.33 (m, 2H) ; 7.01~

8.02 (m, 20H)

8.45~8.83 (m, 4H)

[ジメチルシランジイル (2-メチル-4- (9-フェナント



Me : メチル
Pr : n-プロピル

【0096】 NMR (CDCl₃, 270MHz) :

δ = 0.82 (t, J = 7.6Hz, 3H, CH₃) ;

1.37, 1.41 (それぞれs, 6H, Si-C

H₃) ; 1.41~1.50 (m, 2H) ; 2.27

(s, 3H, CH₃) ; 2.30~2.38 (m, 1

H) ; 2.75~2.90 (m, 1H) ; 6.67,

6.71 (それぞれs, 2H) ; 7.21~8.13

(m, 18H) ; 8.24 (s, 2H) ; 8.75~

8.95 (m, 4H)

【0097】

【合成例3】

ジメチルシランジイル (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) (2-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ジルコニウムジクロライド (メタロセンC) の合成

[(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) (2-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ジメチルシランの合成] 100ml シュレンクに2-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデン2.0g (5.99ミ

22

リル) インデニル) (2-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成] 50ml シュレンクに (2-メチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) (2-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ジメチルシラン2.0g (2.87ミリモル) と無水エーテル30mlを加え、窒素雰囲気下で氷バスで冷却しながら1.62M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.64ml (5.89ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下後、氷バスを外し室温に戻し、さらに17時間反応させた。得られた暗赤色の反応混合物を氷バスで冷却し、ZrCl₄、0.67g (2.87ミリモル)の粉末を徐々に添加した。添加終了後、氷バスを外し室温に戻し、さらに24時間反応させた。得られた黄色の反応スラリーを濾過し、濾物を無水エーテル10mlで2回洗浄後、塩化メチレンとエーテルの3:2混合液10mlで4回洗浄を繰り返した。さらに塩化メチレン20mlで洗浄した。次に濾物に塩化メチレン200mlを加えた後、不溶物を濾過した。得られた濾液を濃縮乾固し、無水エーテル10mlと塩化メチレン20mlを加えてリスラリー後、乾燥し、下記式で示される目的物を黄色粉末として0.21g得た (収率8.5%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0095】

【化9】

リモル)、無水エーテル40mlを加え、窒素雰囲気下で氷バスで冷却しながら1.67M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.94ml (6.59ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに18時間反応させ、黄色の反応スラリーを得た。次にこの反応混合物を氷冷したジメチルジクロロシラン7.26ml (59.9ミリモル)を含む無水エーテル溶液40mlにゆっくり滴下した。滴下終了後同温でさらに5時間反応させた。反応混合物をG4フィルターで濾過した後、得られた濾液を減圧下で濃縮し未反応のジメチルジクロロシランと溶媒を留去した。得られた乾固物にCuSCN、77mg (0.60ミリモル)および無水エーテル30mlを加えた後、氷バスで冷却しながら、予め調製した2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデン1.92g (5.99ミリモル)、無水エーテル19mlに1.64M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.94ml (6.59ミリモル)を上記と同様の方法で反応させた黄色スラリーをゆっくり滴下した。滴下終了後、氷バスを外し室温に昇温し、さらに

20時間反応させた。反応混合物をセライトで濾過し、濾液を飽和重曹水、飽和食塩水の順に洗浄し、有機相を無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を減圧下で留去することにより、発泡性のある淡黄橙色固形物4.64gを得た。次にエタノールを加えてリスラリー後、乾燥しうすいベージュ色粉末の目的物を4.03g得た(収率95%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0098】

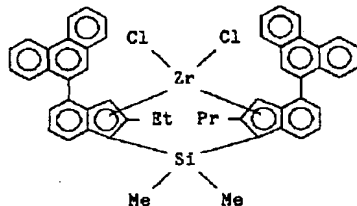
FD-MS : 710 (M^+)

NMR (CDCl_3 , 90MHz) :

$\delta = -0.37 \sim 0.31$ (m, Si- CH_3)

0.59~1.78 (m, 8H) ; 2.13~2.71 (m, 4H) ; 3.86~4.12 (m, 2H, -CH-Si) ; 6.10~6.47 (m, 2H, -CH=C) ; 7.06~8.12 (m, 20H) ; 8.60~9.08 (m, 4H)

[ジメチルシランジイル (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) (2-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成] 30ml シュレンクに (2-エチル-4-(9-フェナントリル) 20



Bt : エチル
Pr : n-プロピル

【0100】NMR (CDCl_3 , 90MHz) :

$\delta = 0.82$ (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H, CH_3) ; 1.05 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H, CH_3) ; 1.41 (s, 6H, Si- CH_3) ; 1.19~1.69 (m, 2H) ; 2.03~3.02 (m, 2H) ; 6.67, 6.69 (それぞれ s, 2H) ; 7.01~8.25 (m, 20H) ; 8.59~8.98 (m, 4H)

【0101】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.36ミリモルを加え、攪拌しながらメチルアルミノキサン(シュリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で0.7ミリグラム原子と、合成例1で得られたジメチルシランジイル (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子とを室温で予めよく混合しておいた溶液をフラスコに加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のメタノー

ル) インデニル) (2-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル) ジメチルシラン1.0g (1.41ミリモル) と無水エーテル15mlを加え、窒素雰囲気中で氷バスで冷却しながら1.67M濃度のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液1.73ml (2.89ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下後、氷バスを外し室温に戻し、さらに6.5時間反応させた。得られた赤色の反応液を氷バスで冷却し、 ZrCl_4 0.31g (1.34ミリモル) の粉末を徐々に添加した。添加終了後、氷バスを外し室温に戻し、さらに18時間反応させた。得られた橙色の反応スラリーを濾過し、濾物を無水エーテル2mlで3回洗浄後、さらに塩化メチレンとエーテルの2:1混合液3mlで数回洗浄を繰り返した。次に濾物に塩化メチレン25mlを加えた後、不溶物を濾過し、濾液を濃縮乾固した。乾固物に無水エーテル4mlと塩化メチレン1mlを加えてリスラリー後、乾燥し、下記式で示される目的物を黄橙色粉末として82mg得た(収率7%)。得られた生成物の物性を下記に示す。

【0099】

【化10】

ルを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは4.16gであり、重合活性は20.8kg/mol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は4.74dl/g、融点は159.1℃であった。

【0102】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.36ミリモルを加え、攪拌しながら合成例1で得られたジメチルシランジイル (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) (2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子加えた。さらにトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート0.004ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量の

メタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは7.89gであり、重合活性は39.5kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は3.50dl/g、融点は160.7℃であった。

【0103】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを2.00ミリモルを加え、攪拌しながら合成例1で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子加えた。さらにN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて15分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を少量の塩酸を加えた3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは4.68gであり、重合活性は9.4kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は4.65dl/g、融点は159.6℃であった。

【0104】

【実施例4】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、エチレンを100リットル/hrで流通させながら75℃で15分間保った。次いでメチルアルミノキサン(シェリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で0.52ミリグラム原子と、合成例1で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.0008ミリグラム原子とを室温で予めよく混合しておいた溶液をフラスコに加え、重合を開始した。75℃にて4分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは3.11gであり、重合活性は58.3kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は8.44dl/gであった。

【0105】

【実施例5】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プ

ロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.36ミリモルを加え、攪拌しながらメチルアルミノキサン(シェリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で0.7ミリグラム原子と、合成例2で得られたジメチルシランジイル(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子とを室温で予めよく混合しておいた溶液をフラスコに加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは5.47gであり、重合活性は27.4kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は4.00dl/g、融点は159.1℃であった。

【0106】

【実施例6】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.144ミリモルを加え、攪拌しながら合成例2で得られたジメチルシランジイル(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.0008ミリグラム原子加えた。さらにトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.0016ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは5.57gであり、重合活性は69.6kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は4.11dl/g、融点は159.0℃であった。

【0107】

【実施例7】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを2.00ミリモルを加え、攪拌しながら合成例2で得られたジメチルシランジイル(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジ

27

ルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子を加えた。さらにN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて10分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を少量の塩酸を加えた3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは2.29gであり、重合活性は6.9kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は4.59dl/g、融点は158.9℃であった。

【0108】

【実施例8】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、エチレンを100リットル/hrで流通させながら75℃で15分間保った。次いでメチルアルミノキサン(シェリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で0.52ミリグラム原子と、合成例2で得られたジメチルシランジイル(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.0008ミリグラム原子とを室温で予めよく混合しておいた溶液をフラスコに加え、重合を開始した。75℃にて3分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは3.70gであり、重合活性は92.5kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は8.36dl/gであった。

【0109】

【実施例9】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.36ミリモルを加え、攪拌しながらメチルアルミノキサン(シェリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で0.7ミリグラム原子と、合成例3で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子とを室温で予めよく混合しておいた溶液をフラスコに加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌

28

し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは6.85gであり、重合活性は34.3kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は3.15dl/g、融点は160.1℃であった。

【0110】

【実施例10】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを0.36ミリモルを加え、攪拌しながら合成例3で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子加えた。さらにトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.004ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは12.64gであり、重合活性は63.2kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は2.80dl/g、融点は160.2℃であった。

【0111】

【実施例11】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、プロピレンを100リットル/hrで流通させながら50℃で15分間保った。次いでトリイソブチルアルミニウムを2.00ミリモルを加え、攪拌しながら合成例3で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子を加えた。さらにN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002ミリモルを加え、重合を開始した。50℃にて10分間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を少量の塩酸を加えた3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは4.56gであり、重合活性は13.7kg/mmol-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は3.70dl/g、融点は159.8℃であった。

【0112】

【実施例12】十分に窒素置換した内容積1リットルの

ガラスフラスコに精製したトルエン400mlを入れ、エチレンを100リットル/hで流通させながら75℃で15分間保った。次いでメチルアルミノキサン(シェリング社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの)をアルミニウム原子換算で1.30ミリグラム原子と、合成例3で得られたジメチルシランジイル(2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデンイル)(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデンイル)ジルコニウムジクロライドをジルコニウム原子換算で0.002ミリグラム原子とを室温で予めよく混合し、

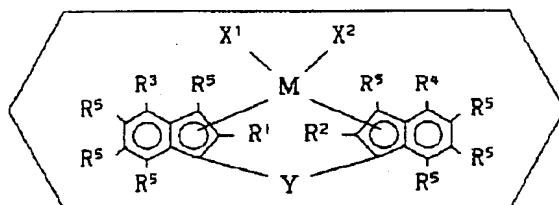
℃にて4分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合懸濁液を3リットルのメタノールに加えて十分に攪拌し、グラスフィルターで濾過した。ポリマーを大量のメタノールで洗浄し、80℃で10hr減圧乾燥した。得られたポリマーは4.63gであり、重合活性は34.7kg/mmole-Zr・hrに相当する。極限粘度 $[\eta]$ は7.76dl/gであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分



M : 遷移金属原子
 R^1, R^2 : 互いに異なるアルキル基
 R^3, R^4 : アリール基
 R^5 : 水素原子、アルキル基
 X^1, X^2 : ハロゲンなど
 Y : 2価のケイ素含有基等

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

(有機アルミニウム化合物)

(C) 第三成分

遷移金属化合物と反応して
 イオン対を形成する化合物

(微粒子状担体)

(有機アルミニウム化合物)

(予備重合)

オレフィン